

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-352888

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

G 0 9 F 3/04

G 0 9 F 3/04

Z

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

Z

// B 2 9 C 49/24

B 2 9 C 49/24

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-94517

(22) 出願日 平成11年(1999)4月1日

(31) 優先権主張番号 特願平10-108452

(32) 優先日 平10(1998)4月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000122313

王子油化成紙株式会社

東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 西澤 孝利

茨城県鹿島郡神栖町東和田23番地 王子油

化成紙株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 椎名 真樹

茨城県鹿島郡神栖町東和田23番地 王子油

化成紙株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 弁理士 武井 英夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インモールド成形用ラベル

(57) 【要約】

【解決手段】 表面に印刷が施された熱可塑性樹脂フィルム基材層(1)の裏面に、ヒートシール性樹脂層(11)を設けたインモールド成形用ラベルであって、ヒートシール性樹脂層(11)が、成分a: ポリエチレン系樹脂55~90重量%、成分b: (成分b1: 両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200~5,000のポリアミドと、成分b2: 数平均分子量300~5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物とから誘導される芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド)5~40重量%、成分c: ポリアミド樹脂3~20重量%および成分d: 水酸基、アルボキシル基またはオキシアルキレン基より選ばれた基を有する変性低分子量ポリエチレン1~20重量%、を含有する樹脂組成物から形成されたものであることを特徴とするインモールド成形用ラベル。

【効果】 本発明のインモールド成形用ラベルは、金型内への挿入が容易であり、ブリスターの発生がなく、容器とラベルの融着力の高いラベル貼合容器を与える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に印刷が施された熱可塑性樹脂フィルム基材層(1)の裏面に、ヒートシール性樹脂層(11)

成分a: ポリエチレン系樹脂

成分b: ポリエーテルエステルアミド

成分c: 変性低分子量ポリエチレン

成分d: ポリアミド樹脂

を含有する樹脂組成物から形成されたものであることを特徴とするインモールド成形用ラベル。

【請求項2】 熱可塑性樹脂フィルム基材層(1)を構成する主成分の熱可塑性樹脂が、ヒートシール性樹脂層(11)を構成する成分aのポリエチレン系樹脂の融点より15℃以上高い融点を有する、請求項1記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項3】 成分bのポリエーテルエステルアミドが、

成分b1: 両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200~5,000のポリアミドと

成分b2: 数平均分子量300~5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物とから誘導される芳香族環含有ポリエーテルエステルアミドである、請求項1または2記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項4】 成分cの変性低分子量ポリエチレンが、下記成分c1および成分c2から選ばれた変性低分子量ポリエチレンである、請求項1~3のいずれか記載のインモールド成形用ラベル。

成分c1: 数平均分子量が800~25,000であり、酸価が5~150の変性低分子量ポリエチレン。

成分c2: 数平均分子量が850~28,000であり、成分c1の(無水)カルボン酸単位の一部または全部がアルカノールアミンおよび/または水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアルキレン化合物で二次変性されてなる変性低分子量ポリエチレン。

【請求項5】 成分aのポリエチレン系樹脂が、結晶化度10~60%、数平均分子量が10,000~40,000、融点が80~130℃のポリエチレン系樹脂である、請求項1~4のいずれか記載のインモールド成形用ラベル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラベルを、予め金型内に該ラベルの印刷が施こされた表面側が金型壁面に接するようにセットし、金型内に溶融した熱可塑性樹脂のバリソンを導き中空成形して、或いは溶融した熱可塑性樹脂シートを真空成形もしくは圧空成形してラベル貼合容器を製造するインモールド成形に用いるラベルに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ラベル付きの樹脂成形容器を一体成形するには、金型内に予めブランク又はラベルをイン

1)を設けたインモールド成形用ラベルであって、ヒートシール性樹脂層(11)が、

55~90重量%、

5~40重量%、

1~20重量%および

0~20重量%

サートし、次いで射出成形、中空成形、差圧成形、発泡成形などにより該金型内で容器を成形して、容器に絵付けなどを行なっている(特開昭58-69015号公報、ヨーロッパ公開特許第254923号明細書参照)。この様なインモールド成形用ラベルとしては、グラビア印刷された樹脂フィルム、オフセット多色印刷された合成紙(例えば、特公平2-7814号公報、特開平2-84319号公報参照)、或いは、アルミニウム箔の裏面に高圧法低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体をラミネートし、その箔の表面にグラビア印刷したアルミニウムラベルなどが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のインモールド成形用ラベルやブランクを用いてインモールド成形によりラベルで加飾されたラベル貼合容器を製造する方法においては、自動ラベル供給装置を用いて金型内にラベルを供給する際に、ラベルの帯電防止機能が不十分であると、特に冬期の低湿度の環境においては積み重ねられたラベル間の静電気が除去されずに、ラベルが2枚あるいはそれ以上が同時に金型内に供給され、正規でない位置にラベルが貼合した容器(不良品)が生じたり、ラベルが有効に利用されないという問題が生じている。

【0004】また、ラベルの製造工程におけるフィルム、合成紙への印刷加工、特にオフセット印刷時に、これらフィルム、合成紙の給排紙性が悪化し、何度もラベル製造機の停止、再スタートが強いられるという問題が指摘されている。このような問題を解決するために、ラベルのヒートシール性樹脂層であるエチレン系樹脂に、ソルビタンモノオレート、グリセリンモノステアレート等の、練込型の低分子量帯電防止剤を練り込んだインモールド成形用ラベルや、ヒートシール性エチレン系樹脂層の表面に、ポリ(オキシエチレン)誘導体等の低分子量の帯電防止剤を塗布し、乾燥させた帯電防止膜を形成させたインモールド成形用ラベルが提案されている。

【0005】しかし、両者のインモールド成形用ラベルとも、帯電防止機能の長期持続性が短いといった欠点や、さらには、前者のインモールド成形用ラベルにおいてはヒートシール性樹脂層の表面に、帯電防止剤成分が移行したり、集中したりする為に、該ヒートシール性樹脂の容器への融着性能を著しく阻害し、ラベルが容器に全く融着しない不良品の容器が形成されたり、或いは、容器に貼着したラベルにブリスターが発生した不良品を

形成する問題があった。本発明は、プリスターの発生がなく、ラベルの容器への融着強度が高いラベル貼合容器を与え、給排紙性に優れたインモールド成形用ラベルの提供を目的とする。

【0006】

成分a：ポリエチレン系樹脂

成分b：ポリエーテルエステルアミド

成分c：変性低分子量ポリエチレン

成分d：ポリアミド樹脂

を含有する樹脂組成物から形成されたものであるインモールド成形用ラベルを提供するものである。

【0007】

【作用】ヒートシール性樹脂層(11)に、長期持続型で非粘着性の帯電防止機能を有する(b)ポリエーテルエステルアミドおよび必要により(c)ポリアミド樹脂を含有させることにより、インモールド成形用ラベルの金型内への挿入(給排紙性)を良好とし、かつ、容器本体へのラベルの融着を強固とした。

【0008】

【発明の実施の形態】インモールド成形用ラベルの構造：本発明のインモールド成形用ラベルについてさらに詳細に説明する。図1は、中空成形用ラベルの断面図を示したものであり、図中、1はインモールド成形用ラベル、2は熱可塑性樹脂フィルム基材層(1)、3は印刷、4はヒートシール性樹脂層(11)である。ヒートシール性樹脂層(11)は、必要により表面にエンボス加工を施し、それによりラベル貼合容器のラベルのプリスターの発生を防ぐことができる(特開平2-84319号公報、特開平3-260689号公報参照)。5はエンボス模様の山を、6はエンボス模様の谷を示す。図2は、別の態様のインモールド成形用ラベルの断面の部分拡大図である。

【0009】基材層(1)：インモールド成形用ラベルの基材層(1)の素材としての熱可塑性樹脂としては、例えばポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドなどの融点が135～264℃の樹脂フィルム、あるいは、特公昭46-40794号公報に開示されているような無機微細粉末を8～65重量%含有させたポリプロピレンフィルムを延伸して得られる微多孔性延伸フィルムよりなる合成紙、あるいは、前記樹脂フィルムもしくは合成紙の表面上に無機微細粉末含有ラテックス(ピグメント塗工剤)を塗工した塗工フィルム、あるいは、前記フィルムにアルミニウム蒸着したもの、もしくは、前記フィルムにアルミニウム箔を貼着したもの等が用いられる。上記熱可塑性樹脂の数平均分子量は、通常10,000～500,000、好ましくは15,000～100,000である。また、上記無機微細粉末としては、例えば炭酸カルシウム、焼成クレイ、シリカ、けいそう土、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム等が挙げられ、

【課題を解決するための手段】本発明は、表面に印刷が施された熱可塑性樹脂フィルム基材層(1)の裏面に、ヒートシール性樹脂層(11)を設けたインモールド成形用ラベルであって、ヒートシール性樹脂層(11)が、

55～90重量%、

5～40重量%、

1～20重量%および

0～20重量%

好ましいものは炭酸カルシウムである。

【0010】これらの中でも、印刷性、ラベルの金型内への供給性、熱収縮防止性の面から、基材層(1)としては、無機微細粉末を5～30重量%、高密度ポリエチレン3～20重量%およびプロピレン系樹脂を92～50重量%の割合で含有する樹脂組成物の二軸延伸フィルムコア層(A)の片面に、無機微細粉末を35～65重量%、高密度ポリエチレン0～10重量%およびプロピレン系樹脂を55～35重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの表面層(B)を、この表面層(B)とは反対のコア層(A)の片面に無機微細粉末を35～65重量%、高密度ポリエチレン0～10重量%およびプロピレン系樹脂55～35重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる裏面層(C)が貼合された微多孔性積層樹脂フィルム(図2参照)が好ましい。上記無機微細粉末としては、例えば平均粒径が0.1～30μm、好ましくは0.2～20μmの、炭酸カルシウム、焼成クレイ、シリカ、けいそう土、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム等が挙げられる。これらのうち好ましいものは炭酸カルシウムである。

【0011】又、基材層(1)の密度調整のため、上記コア層(A)と表面層(B)の間に密度調整用の層を設けた次の如き基材層フィルムも好ましい。例えば、無機微細粉末を5～30重量%、高密度ポリエチレン3～20重量%およびプロピレン系樹脂を92～50重量%の割合で含有する樹脂組成物の二軸延伸フィルムコア層(A)の片面に、無機微細粉末を35～65重量%、高密度ポリエチレン0～10重量%およびプロピレン系樹脂を55～35重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの裏面層(C)を、この裏面層(C)とは反対のコア層(A)の片面には無機微細粉末を35～65重量%、高密度ポリエチレン0～10重量%およびプロピレン系樹脂55～35重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる中間層(D)と、無機微細粉末を35～65重量%、高密度ポリエチレン0～10重量%、およびプロピレン系樹脂を55～35重量%の割合で含有し、かつ、中間層(D)とは無機微細粉末の含有率が異なる樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる表面層(B)が貼合された微多孔性積層樹脂フィルム、である。上記(A)、(B)、(C)および

(D) 各層の厚みは、それぞれ12~80 $\mu\text{m}$  (好ましくは20~70 $\mu\text{m}$ )、2~40 $\mu\text{m}$  (好ましくは3~35 $\mu\text{m}$ )、2~40 $\mu\text{m}$  (好ましくは3~35 $\mu\text{m}$ ) および0~40 $\mu\text{m}$  (好ましくは0~35 $\mu\text{m}$ )である。

【0012】これら微多孔性積層延伸樹脂フィルムの密度は0.65~1.02 $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲である。これら微多孔性積層延伸樹脂フィルム(I)においては、印刷は表面層(B)側に設け、ヒートシール性樹脂層(II)は裏面層(C)側に設けられる。基材層(1)の肉厚は20~200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは40~150 $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0013】ヒートシール性樹脂層(II)：

(1) 構成成分

本発明のインモールド成形用ラベルのヒートシール性樹脂層(II)を構成する樹脂成分は、下記の成分(a)~成分(c)および必要により成分(d)を含有するものである。

(a) ポリエチレン系樹脂

(a) 成分のポリエチレン系樹脂としては、密度が0.900~0.935 $\text{g}/\text{cm}^3$ の低密度ないし中密度の高圧法ポリエチレン、密度が0.880~0.940 $\text{g}/\text{cm}^3$ の直鎖線状ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体(アルキル基の炭素数は1~8)、エチレン・メタクリル酸共重合体の金属塩(Zn、Al、Li、K、Naなど)等の融点が80~130℃のポリエチレン系樹脂が用いられる。該ポリエチレン系樹脂の融点は、前記基材層(1)で用いられる熱可塑性樹脂の融点より15℃以上、好ましくは15~90℃低いことが望ましい。融点の差が15℃未満の場合は、製造時のシートロール巻き取り中に、シート表裏面が融着し易く、作業性が悪い。

【0014】好ましくは、結晶化度(X線法)が10~60%、数平均分子量が10,000~40,000の高圧法ポリエチレン、又は直鎖線状ポリエチレンがよい。中でも容器への接着性の面からエチレン40~98重量%と、炭素数が3~30の $\alpha$ -オレフィン60~2重量%とを、メタロセン触媒、特にメタロセン・アルモキサン触媒、または、例えば、国際公開公報WO92/01723号公報等の開示されているようなメタロセン化合物と、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンを形成する化合物とからなる触媒を使用して、共重合体させることにより得られる直鎖線状ポリエチレンが最適である。

【0015】これらポリエチレン系樹脂は、単独でも、あるいは二種以上の混合物であってもよい。本発明のヒートシール性樹脂層(II)成分中の成分(a)の含有量としては、通常55~90重量%、好ましくは60~

85重量%である。成分(a)の含有量が55重量%未満では、インモールド成形時、容器へのラベルの融着力が低く、かつ、ブリスターが発生しやすい。また、90重量%を超過するとヒートシール性樹脂層(II)の帯電防止性が低下し、インモールド成形用ラベルの金型内へのインサートがトラブルことがある。

【0016】(b) ポリエーテルエステルアミド

(b) 成分の帯電防止機能を有するポリエーテルエステルアミドとしては、例えば特開昭58-118838号公報および特開平6-317079号公報に記載のポリエーテルエステルアミドを挙げることができる。これらのうち好ましいものは、

成分b1：両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200~5,000のポリアミドと

成分b2：数平均分子量300~5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物とを反応させて得られる芳香族環含有ポリエーテルエステルアミドである。

【0017】上記成分(b)の芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(永久帯電防止剤)を構成する両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(成分b1)は、炭素数4~20のジカルボン酸成分を分子量調整剤として使用し、これの存在下にアミド形成性モノマーを常法により開環重合或いは重縮合させることによって得られる(1)炭素数6~12またはそれ以上のラクタム開環重合体、(2)炭素数6~12またはそれ以上のアミノカルボン酸の重縮合体、若しくは、(3)炭素数4~20のジカルボン酸と炭素数6~12またはそれ以上のジアミンの重縮合体である。上記(1)のラクタム開環重合体を形成するラクタムとしては、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等を挙げることができる。

【0018】上記(2)のアミノカルボン酸の重縮合体を形成するアミノカルボン酸としては、例えば、 $\omega$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノエナン酸、 $\omega$ -アミノカプリル酸、 $\omega$ -アミノベルゴン酸、 $\omega$ -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等を挙げることができる。上記(3)のジカルボン酸とジアミンの重縮合体を形成するジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等を挙げることができる。また、ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等を挙げることができる。上記アミド形成性モノマーとして例示したものは二種以上のものを使用しても良い。これらの中でも好ましいものは、カプロラクタム、ラウロラクタム、12-アミノドデカン酸、及び、アジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいものはカプロラクタム及び12-アミノドデカン酸である。

【0019】上記炭素数4～20のジカルボン酸としては、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、1,4-ジクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩を挙げることができる。これらの中で好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

【0020】上記両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(成分b1)の数平均分子量は、200～5,000、好ましくは500～3,000である。上記ポリアミド(成分b1)の数平均分子量が上記範囲未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、上記範囲を超過すると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を必要とする。成分(b)の芳香族環含有ポリエーテルエステルアミドを構成するもう一方の成分であるビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物(成分b2)のビスフェノール類としては、ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタン等を挙げることができる。これらの中で特に好ましいものはビスフェノールAである。

【0021】また、成分b2のアルキレンオキシド付加物を構成するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-もしくは1,4-ブチレンオキシド、及び、これらの二種以上の混合物(ブロックおよび/またはランダム付加)を挙げることができる。これらの中で好ましいものはエチレンオキシドおよびエチレンオキシドと他のアルキレンオキシド(好ましくはプロピレンオキシド)との併用(エチレンオキシド含量が50重量%以上、好ましくは80重量%以上)であり、特に好ましいものはエチレンオキシドである。上記成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物の数平均分子量は、通常300～5,000、好ましくは1,000～3,000である。上記数平均分子量の範囲未満では帯電防止性能が不十分となり、上記範囲を超過すると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を必要とする。

【0022】上記芳香族環含有ポリエーテルエステルア

ミド(b)中の成分b2のアルキレンオキシド付加物の含有量は、前記成分b1と成分b2の合計重量に対して、通常20～80重量%、好ましくは25～75重量%の範囲である。成分b2の含有量が上記範囲未満では成分(b)の帯電防止性能が劣り、上記範囲を超過すると成分(b)自体の耐熱性が低下するので好ましくない。芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(成分b)の製造方法については、例えば、下記に示す製法①又は製法②を挙げることができる。

製法①：アミド形成性モノマー及び炭素数4～20のジカルボン酸を反応させて成分b1の両末端にカルボキシル基を有するポリアミドを形成せしめ、これに成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を加えて、高温、減圧下で重合反応を行なう方法。

【0023】製法②：アミド形成性モノマー及び炭素数4～20のジカルボン酸と成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を同時に反応槽に仕込み、水の存在下又は非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として成分b1の両末端にカルボキシル基を有するポリアミドを生成させ、その後、減圧下で成分b1の両末端にカルボキシル基を有するポリアミドと成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物との重合反応を行なう方法。また、上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、例えば三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、モノブチルオキシド等の錫系触媒、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、酢酸亜鉛等の酢酸金属塩系触媒等を挙げることができる。これらエステル化触媒の使用量は、成分b1と成分b2の合計量に対して通常0.1～5重量%である。

【0024】芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(成分b)の還元粘度(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)は、通常0.5～4.0、好ましくは0.6～3.0の範囲内であることが望ましい。上記還元粘度が上記範囲未満であると耐熱性が悪く、上記範囲を超過すると成形性が低下する傾向がある。ヒートシール性樹脂層(11)成分中の芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(成分b)の含有量は、通常5～40重量%、好ましくは5～30重量%である。上記成分bの量が上記範囲未満であるとヒートシール性樹脂層(11)の帯電防止性が不十分であり、上記範囲を超過するとラベルの容器への融着力が低い。

【0025】(c)変性低分子量ポリエチレン  
上記成分(c)に用いられる変性低分子量ポリエチレンは、成分(a)のポリエチレン系樹脂と、成分(b)の芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(永久帯電防止剤)及び後述の成分(d)のポリアミド樹脂との相溶化剤機能を果たすものであり、800～30,000の数平均分子量を有し、水酸基、(無水)カルボン酸基、オキシアルキレン基、エポキシ基およびアミノ基から選

ばれる基を分子内に1個以上有するものが挙げられる。かかる変性低分子量ポリエチレン(成分c)の好ましいものとしては、下記の成分c 1および成分c 2から選ばれる少なくとも一種が用いられる。

成分c 1: 数平均分子量が通常800~25,000、好ましくは1,000~20,000であり、酸価が通常5~150、好ましくは10~100の変性低分子量ポリエチレン。

成分c 2: 数平均分子量が通常850~28,000、好ましくは1,000~20,000であり、成分c 1の(無水)カルボン酸単位の一部または全部がアルカノールアミンおよび/または水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアルキレン化合物で二次変性されてなる変性低分子量ポリエチレン。

#### 【0026】成分c 1

成分c 1の変性低分子量ポリエチレンとしては、エチレンを重合して得られる、又は高分子量ポリエチレンの熱減成法によって得られる数平均分子量700~20,000の低分子量ポリエチレンに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物を必要により有機パーオキシドの存在下、溶液法又は溶融法のいずれかの方法で反応させて変性することによって得られることができる。変性のし易さから、熱減成法によって得られる低分子量ポリエチレンを用いるのが好ましく、これは例えば特開平3-62804号公報記載の方法に準じて製造することができる。また、変性に使用する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸及び無水シトラコン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に好ましいものは無水マレイン酸である。

【0027】変性に使用するこれら $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物の含有量は、低分子量ポリエチレンの重量に基づき、通常1~25重量%、好ましくは3~20重量%である。上記方法によって得られる成分c 1の数平均分子量が上記範囲未満であるとラベルの給排紙性が悪く、上記範囲を超過すると相溶化剤としての効果が乏しくなり、ラベルの容器への融着力が低下する。また、上記成分c 1の酸価が上記範囲未満であると相溶化剤としての効果が乏しく、上記範囲を超過すると色相が悪化するため、ヒートシール性樹脂層(11)の着色の原因となる。

#### 【0028】成分c 2

成分c 2は、上記成分c 1の(無水)カルボン酸単位の一部または全部をアルカノールアミンおよび/または水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアルキレン化合物等で二次変性(イミド化またはエステル化)することによって得ることができる。該アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミン等を挙げることができる。これらの中で特に好

ましいものはモノエタノールアミンである。

【0029】水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2~4)化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの様な両末端に水酸基を有する化合物、上記水酸基をアミノ基又はエポキシ基に置き換えた化合物〔アミノ基は水酸基をシアノエチル化後水素化して導入、エポキシ基は水酸基にエピハロヒドリン(エピクロロヒドリン等)を付加させグリシジルエーテル基化して導入〕等を挙げることができる。更に、アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノールラウリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等)、フェノール類(フェノール、アルキル(炭素数1~20またはそれ以上)フェノール、ナフトール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール等)等の活性水素を有する化合物にアルキレンオキサイドが付加し、基本的に片末端に水酸基を有するポリアルキレン化合物等を挙げることができる。

【0030】これらポリオキシアルキレン化合物の分子量は、通常300~5,000である。二次変性率については特に制限はないが、成分c 1の(無水)カルボン酸単位の10~100モル%がイミド化またはエステル化されていることが好ましい。成分c 2の数平均分子量が上記範囲未満ではラベルの給排紙性が低下し、上記範囲を超過すると相溶化剤としての効果が乏しくなる。上記で例示した変性低分子量ポリエチレン成分c 1および成分c 2は二種以上を併用しても良い。なお、分子中にカルボキシル基、水酸基及びポリオキシアルキレン基を全て有する変性低分子量ポリエチレンを使用しても良い。本発明のヒートシール樹脂層(11)成分中の成分(c)の含有量は、通常1~20重量%、好ましくは3~15重量%である。成分(c)の含有量が上記範囲未満では相溶化効果が小さくなり樹脂間の相分離が起こり易くなり、上記範囲を超過すると給排紙性が低下する。

#### 【0031】(d) ポリアミド樹脂

上記成分(d)に用いられるポリアミド樹脂としては、(1)炭素数6~12またはそれ以上のラクタムの開環重合体、(2)炭素数6~12またはそれ以上のアミノカルボン酸の重縮合体及び(3)炭素数4~20のジカルボン酸と炭素数6~12またはそれ以上のジアミンの重縮合体を挙げることができる。具体的には、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46等を挙げることができる。また、ナイロン6/6、ナイロン6/10、ナイロン6/12、ナイロン6/6/12等の共重合ポリアミド類も使用することができる。更には、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とメタキシレンジアミン又は、脂肪族ジアミンから得られる芳香族含有ポリアミド類などを挙げることができる。

【0032】これらの中でも特に好ましいものはナイロン66、ナイロン6、ナイロン12である。成分(d)のポリアミド樹脂には、相対粘度(98%硫酸、濃度1g/100ml、25℃)が、通常5以下、好ましくは1.2~4のものを使用するのが望ましい。ヒートシール性樹脂層(11)中の成分(d)のポリアミド樹脂の含有量は、通常0~20重量%、好ましくは1~10重量%である。上記成分(d)の含有量が上記範囲を超過するとフィルム成形性が低下する。

【0033】(e)任意成分

本発明のヒートシール性樹脂層(11)成分には、該ヒートシール性樹脂層の要求性能を阻害しない範囲で公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、染料、核剤、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。ヒートシール性樹脂層(11)の肉厚は1~10μm、好ましくは2~8μmである。この肉厚は中空成形時にヒートシール性樹脂層(11)のフィルムがポリソンの熔融ポリエチレンやポリプロピレンの熱により溶解し、成形品の容器とラベルが強固に融着するために1μm以上必要であり、また、10μmを越えるとラベルがカールし、オフセット印刷が困難となったり、ラベルを金型へ固定することが困難となるので好ましくない。

【0034】前述したようにラベルのヒートシール性樹脂層には、中空成形時のプリスターの発生を防止するために、特開平2-84319号公報、特開平3-260689号公報に記載するようにエンボス加工を施すことが好ましい。そのエンボス模様は、例えば2.54cm当り5~25線のエンボス加工であって、このエンボス加工の谷の深さが1~8μm(ミクロン)であって、かつ、ヒートシール性樹脂層の肉厚の1/3以上である。エンボス加工は、射出成形用ラベルには必要がない。

【0035】これらのインモールド成形用ラベルは必要であればコロナ放電加工等によって基材層(1)の表面の印刷性を改善しておくことができる。印刷は、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷などの印刷を施して、バーコード、製造元、販売会社名、キャラクター、商品名、使用方法などが印刷されたものを使用することができる。

【0036】印刷及びエンボス加工されたラベル(1)は、打抜加工により必要な形状寸法のラベルに分離される。このインモールド成形用ラベルは容器表面の一部に貼着される部分的なものであってもよいが、通常はカップ状容器の側面を取巻くブランクとして、中空成形では瓶状容器の表側及び/又は裏側に貼着されるラベルとして製造される。

【0037】(インモールド成形)このインモールド成形用ラベルは、該ラベルを差圧成形金型の下雌金型のキャビティ内にラベルの印刷側が金型のキャビティ面に接

するように設置した後、金型吸引により金型内壁に固定され、次いで容器成形材料樹脂シートの熔融物が下雌金型の上方に導かれ、常法により差圧成形され、ラベルが容器外壁に一体に融着されたラベル貼合容器が成形される。

【0038】差圧成形は、真空成形、圧空成形のいずれも採用できるが、一般には両者を併用し、かつプラグアシストを利用した差圧成形が好ましい。また、このラベルは、熔融樹脂ポリソンを圧空により金型内壁に圧着する中空成形にも適用可能である。このようにして製造されたラベル貼合容器は、ラベル(1)が金型内で固定された後に、ラベルと樹脂容器が一体に成形されるので、ラベル(1)の変形もなく、容器本体とラベル(1)の密着強度が強固であり、プリスターもなく、ラベルにより加飾された外観が良好な容器となる。

【0039】

【実施例】以下に実施例及び比較例よりなる本発明を更に具体的に説明する。

(1)物性の測定方法と評価方法

実施例及び比較例における物性の測定と評価は、以下に示す方法によって実施した。

(1)物性の測定:

(a) MFR: JIS K7210に準拠

(b) 密度: JIS K7112に準拠

(c) 表面固有抵抗: ラベルのヒートシール性樹脂層(11)側の表面固有抵抗を、20℃、相対湿度50%の雰囲気下で測定した。

【0040】(2)インモールド成形:

(d) ラベルの金型内への挿入適性

横60mm、縦110mmの寸法に打抜いたラベルを、20℃、相対湿度40%の環境下、ペンテ(株)製の自動ラベル供給装置にて、100枚連続で、ブロー成形用割型へ供給を行ない、成形を行った時のミス(2枚差しや、型よりラベルが落下する)の回数を計測した。

○: 1回もミスが発生しない

△: 1~5枚ミスが発生する

×: 6枚以上ミスが発生する。

【0041】(e) ラベルの容器への融着強度: 容器に貼着したラベルを15mm幅に切り取り、ラベルと容器との間の接着強度を、島津製作所製の引張試験機「オートグラフ AGS-D形」を用い、300mm/分の引張速度で、T字剥離することにより求めた。ラベル使用上の判断基準は次の通りである。

400(g/15mm)以上: 実用上全く問題がない

200~400(g/15mm): やや接着性が弱い

が、実用上問題がない

200(g/15mm)以下: 実用上問題である

【0042】(II) 実験例

〔芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(成分b)の製造〕

## 製造例1

内容量3リットルのステンレス製のオートクレーブ内に、ε-カプロラクタム112部、数平均分子量1,000のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物105部、アジピン酸15部、「イルガノックス 1010」(チバガイギー社製酸化防止剤;商品名)0.3部、酢酸ジルコニル0.5部及び水7部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、220℃の温度で加圧密閉下1.5時間加熱攪拌し均質溶液とした。その後、245℃、1mmHg以下の減圧の条件下で3.5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状に取り出し、ペレタイズすることによってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの還元粘度( $\eta_{sp}/C$ 、m-クレゾール溶媒、25℃、 $C=0.5$ 重量%、以下同様)は1.80であった。このポリエーテルエステルアミドを〔B1〕と略記する。

## 【0043】製造例2

内容量3リットルのステンレス製のオートクレーブ内に、12-アミノドデカン酸110部、アジピン酸16.3部、「イルガノックス 1010」0.3部及び水7部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、220℃の温度で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価107のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に、数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物225部、酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧の条件下で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下製造例1と同様な操作を行い、ポリエーテルエステルアミドを得た。このものの還元粘度は2.10であった。このポリエーテルエステルアミドを〔B2〕と略記する。

## 【0044】〔変性低分子量ポリオレフィン(成分c)の製造〕

## 製造例3

熱減成して得られた数平均分子量3,000、密度0.92g/cm<sup>3</sup>の低分子量ポリエチレン95部と無水マレイン酸5部およびキシレン60部を窒素気流下140℃の温度で熔融し、次いでこれにターシャリーブチルパーオキサイド1.5部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行った。反応終了後、溶剤を留去して酸変性低分子量ポリエチレンを得た。このものの酸価は25.7、数平均分子量は5,000であった。この変性物を〔C1〕と略記する。

## 【0045】製造例4

製造例3で得られた酸変性低分子量ポリエチレン95部をキシレン100部に窒素気流下120℃の温度で溶解し、次いで、これにモノエタノールアミン5部を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行った。反応終了後、溶剤及び未反応モノエタノールアミンを留去して水

酸基を有する変性低分子量ポリエチレンを得た。このものの水酸基価は25.2、数平均分子量は6,000であった。この変性物を〔C2〕と略記する。

## 【0046】製造例5

製造例3で得られた酸変性低分子量ポリエチレン95部とラウリルアルコールのエチレンオキサイド24モル付加物50部を窒素気流下180℃の温度で熔融し、次いで、10mmHg以下の減圧の条件下で5時間エステル化反応を行って、ポリオキシアルキレン変性低分子量ポリエチレンを得た。このものの水酸基価は0.5であり、数平均分子量は7,000であった。また、NMRによる分析結果から、エステル化反応が定量的に行えていることを確認した。この変性物を〔C3〕と略記する。

## 【0047】ラベルの製造例

## (実施例1)

(1)日本ポリケム(株)製ポリプロピレンである“ノバテックPP, MA-8”(商品名、融点164℃)67重量部、日本ポリケム(株)製、高密度ポリエチレン“ノバテックHD, HJ580”(商品名、融点134℃、密度0.960g/cm<sup>3</sup>)10重量部および粒径1.5μmの炭酸カルシウム粉末23重量部よりなる樹脂組成物(A)を押出機を用いて熔融混練したのち、ダイより250℃の温度でシート状に押し出し、約50℃の温度となるまでこのシートを冷却した。次いで、このシートを約153℃に加熱したのち、ロール群の周速度を利用して縦方向に4倍延伸して、一軸延伸フィルムを得た。

【0048】(2)別に、日本ポリケム(株)製ポリプロピレン“ノバテックPP, MA-3”(商品名;融点165℃)51.5重量部、密度0.950g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン“HJ580”3.5重量部、粒径1.5μmの炭酸カルシウム粉末42重量部、粒径0.8μmの酸化チタン粉末3重量部よりなる組成物(B)を別の押出機を用いて240℃で熔融混練し、これを前記縦延伸フィルムの表面にダイよりフィルム状に押し出し、積層(B/A)して、表面層/コア層の積層体を得た。

【0049】(3)メタロセン触媒を用いてエチレンと1-ヘキセンを共重合させて得たMFRが18g/10分、密度が0.898g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ヘキセン共重合体(1-ヘキセン含量22重量%、結晶化度30、数平均分子量23,000)53重量部と、MFRが4g/10分、密度が0.92g/cm<sup>3</sup>の高圧法低密度ポリエチレン17重量部の混合物70重量部と、前記製造例1にて得られたポリエーテルエステルアミド〔B1〕18重量部と、ポリアミド樹脂(UBEナイロン6)を6重量部、及び製造例3にて得られた酸変性低分子量ポリエチレン〔C1〕を6重量部を、タンブラーミキサーで3分間混合した後、230℃の温度に設

定されたベント付二軸押出機で混練し、これをダイよりストランド状に押し出しカッティングしてヒートシール性樹脂層用ペレット(11)を得た。

【0050】(4)ポリプロピレン“MA-3”51.5重量部、高密度ポリエチレン“HJ580”3.5重量部、粒径1.5 $\mu$ mの炭酸カルシウム粉末42重量部および粒径0.8 $\mu$ mの酸化チタン粉末3重量部よりなる組成物(C)と、前記ヒートシール性樹脂層用ペレット(11)を、それぞれ別の押出機を用い、230℃で溶融混練し、一台の共押出ダイに供給して、該ダイ内で積層した後、この積層物をダイより230℃でフィルム状に押し出して、前記表面層/コア層用の積層体(B/A)のA層側にヒートシール性樹脂層(11)が外側になるように押し出し、これを積層した。この四層フィルム(B/A/C/11)をテンターオープンに導き、155℃に加熱した後テンターを用いて横方向に7倍延伸し、次いで164℃で熱セットし、更に表面層(B層)側に、70W/m<sup>2</sup>/分のコロナ放電処理をしたのち、55℃迄冷却し、耳部をスリットして、密度0.790g/cm<sup>3</sup>、肉厚が100 $\mu$ m(B/A/C/11=30/40/25/5 $\mu$ m)の四層構造の微多孔性樹脂延伸フィルムを得た。

【0051】この四層構造の積層延伸樹脂フィルムの表面層(B)側に、25℃、相対湿度40%の環境にてオフセット印刷を施した。このようにして得られたインモールド成形用ラベル用紙は、静電気の発生が少ない為、印刷の給排紙がスムーズで、途中で停止するようなこともなかった。次いで、この印刷が施されたラベル用紙をエンボスロールに通して1.27mm間隔(20線)、谷の深さ8 $\mu$ mのドットをヒートシール性樹脂層(11)側にエンボス加工した。このエンボス加工されたヒートシール性樹脂層(11)のベック平滑度(JIS P-8119)は、300秒であった。次いで、これを断裁及び打ち抜き加工して、インモールド成形用ラベル(1)(横60mm、縦110mm)を得た。このラベルのヒートシール樹脂層(11)側の表面固有抵抗の測定を行った。またさらに、常温環境下で、6ヵ月間放置した後の、表面固有抵抗を測定した。結果を表1に示す。

す。

【0052】又、これらのインモールド成形用ラベル(1)を自動ラベル供給装置を用いてブロー成形用割型の一方に真空を利用して印刷面側が金型と接するように固定した後、高密度ポリエチレン(融点134℃)のバリソンを200℃で溶融押出し、次いで割型を型締めした後、4.2kg/cm<sup>2</sup>の圧空をバリソン内に供給し、バリソンを膨張させて型に密着させて容器状とすると共にインモールド用ラベルと融着させ、次いで該型を冷却した後、型開きをしてラベルが貼着した中空容器を取り出した。この際の、ラベルの金型内への挿入適性、ブリスターの発生の有無、ラベルの密着強度を表1に示す。このラベル貼合中空容器は印刷の退色もなく、ラベルの収縮やブリスターの発生も見受けられなかった。容器とラベルの融着強度は550g/15mm幅であった。このものの評価結果を表1に示す。

【0053】(実施例2～5、比較例1、4～5)実施例1において、ヒートシール性樹脂層(11)の組成を表1に記載の組成のものに変更した以外は、実施例1と同様にしてインモールド成形用ラベルを得た。このものの評価結果を表1に示す。

(比較例2)実施例1において、ヒートシール性樹脂層(11)の組成として実施例1で得たエチレン・1-ヘキセンの共重合体74重量部、密度0.920g/cm<sup>3</sup>の高圧法低密度ポリエチレン24重量部に、低分子量移行型帯電防止剤として、ラウリルジエタノールアミド0.8重量部とナトリウムアルカンサルホネート1.2重量部の混合物を添加した組成物を用いる以外は実施例1と同様に行って、インモールド成形用ラベルを得た。このものの評価結果を表1に示す。

【0054】(比較例3)比較例1にて得られたインモールド成形用ラベルのヒートシール性樹脂層に、50W/m<sup>2</sup>/分のコロナ放電処理を行った後、水溶性アクリル型樹脂帯電防止剤「サフトマー3200」(三菱化学(株)製)を0.1g/m<sup>2</sup>(固形分量)となる様に塗布し、乾燥した。このものの評価結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

表 1

	実施例	比較例				
		1	2	3	4	5
ヒートシール樹脂層の配合 (質量部)	融点	53	46	-	46	46
	ポリ・1-ヘキセン共重合体	100℃	110℃	110℃	110℃	110℃
	高圧法低密度ポリエチレン	17	16	-	16	16
	直鎖状低密度ポリエチレン	-	10	16	10	10
	ポリ・7-オクテン共重合体	-	-	50	-	-
	PEEA B1	18	17	20	-	-
	B2	-	-	-	17	17
	ポリアミド (PA66)	6	6	7	6	6
	炭素性樹脂 C1	6	5	7	-	-
	C2	-	-	-	5	-
肉厚	移行型電防止剤	-	-	-	-	-
	水性性799系樹脂	-	-	-	-	-
	ヒートシール性樹脂層の肉厚 (mm)	5	5	5	5	5
	印刷時の給排紙性	良好	良好	良好	良好	良好
	表面固有歪み (mm)	2X10 <sup>-2</sup>	8X10 <sup>-2</sup>	3X10 <sup>-2</sup>	1X10 <sup>-2</sup>	9X10 <sup>-2</sup>
	製造後6ヵ月後	1X10 <sup>-2</sup>	9X10 <sup>-2</sup>	2X10 <sup>-2</sup>	8X10 <sup>-2</sup>	1X10 <sup>-2</sup>
	歪みの押入適性	○	○	○	○	○
	歪みの発生	なし	なし	なし	なし	なし
	容器との密着強度 (g/15mm)	550	450	590	470	460
	容器との密着強度 (g/15mm)	550	450	590	470	460

現状低密度ポリエチレン：日本ポリケム（株）製UJ960（商品名：密度0.935g/cm<sup>3</sup>、MFR5g/10分）  
PEEA：ポリエチレンエーテルアミド  
表面固有歪み：ラベルのヒートシール性樹脂層側の測定例

【0056】

【発明の効果】本発明のインモールド成形用ラベルは、金型内への挿入が容易であり、ブリスターの発生がなく、容器とラベルの融着力の高いラベル貼合容器を与える。

【図面の簡単な説明】

【図1】一態様のインモールド成形用ラベルの断面図である。

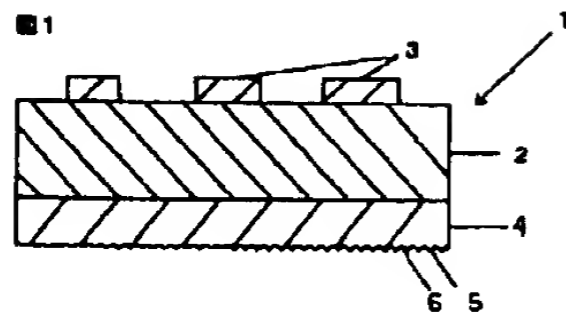
【図2】別の態様のインモールド成形用ラベルの断面図

である。

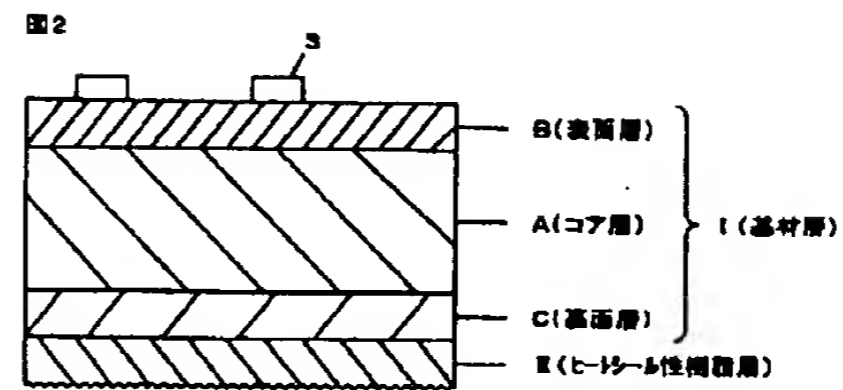
【符号の説明】

- 1 インモールド成形用ラベル
- 2 熱可塑性樹脂フィルム基材層（1）
- 3 印刷
- 4 ヒートシール性樹脂層（11）
- 5 エンボス模様の山
- 6 エンボス模様の谷

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 上田 安宏  
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1  
 三洋化成工業株式会社内